

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-261531

(43)Date of publication of application : 21.11.1991

(51)Int.Cl.

B29C 47/88  
C08J 5/18  
// B29K 71:00  
B29L 7:00  
C08L 71:00

(21)Application number : 02-410587

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS &amp; CO

(22)Date of filing : 14.12.1990

(72)Inventor : MOSS ARTHUR ZENKER  
OSTAPCHENKO GEORGE J

(30)Priority

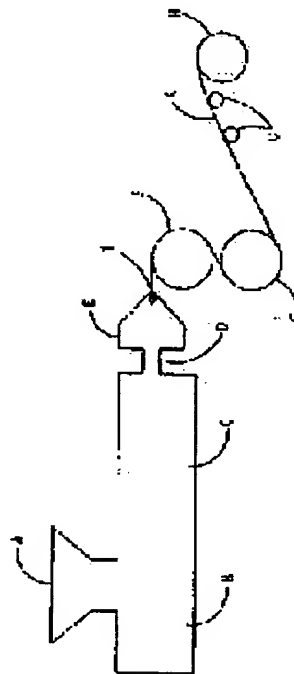
Priority number : 89 452143 Priority date : 18.12.1989 Priority country : US

## (54) METHOD FOR MAKING CONTINUOUS FILM OF ORDERED POLY(ARYL ETHER KETONE KETONE)

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a smooth and substantially two-dimensional high quality film or sheet by passing an ordered poly (ether ketone ketone) via a die under a specific pressure, melt extruded at a specific temperature, and forming a thin layer on a surface of a rotary cooling drum maintained at a specific temperature.

CONSTITUTION: An ordered poly(ether ketone ketone) resin is melt extruded at as high as 400° C under a die pressure of at least 4 Mpa, the molten extrudate is directed onto a surface of a rotary cooling drum maintained at a temperature between 100 to 170° C to form a thin layer with the resin. At this time, after the molten resin layer is continuously brought into contact with the surface of the drum until the resin is fixed to the film or the sheet, the film or the sheet is removed from the drum. Thus, a high quality film or sheet having a thickness of about 2.5 to 250 micrometer is continuously melt cast from ordered poly(ether ketone ketone) resin.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-261531

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)11月21日

B 29 C 47/88  
C 08 J 5/18

CEZ

7717-4F  
8517-4F※

審査請求 有 請求項の数 1 (全22頁)

⑥発明の名称 規則性ポリ(アリールエーテルケトンケトン)の連続的なフィルム  
を製造する方法

⑦特 願 平2-410587

⑦出 願 平2(1990)12月14日

優先権主張 ⑧1989年12月18日⑨米国(US)⑩452143

⑦発 明 者 アーサー・ゼンカー・ アメリカ合衆国デラウェア州19810ウィルミントン・グラ  
モス ンビーロード2415

⑦出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケ  
ン・ドウ・ヌムール・ ット・ストリート 1007  
アンド・カンパニー

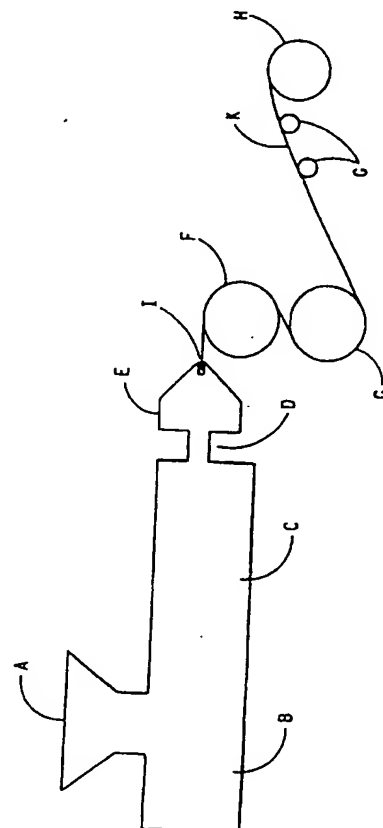
⑦代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名  
最終頁に続く

## ⑤【要約】 (修正有)

【構成】規則性ポリ(エーテルケトンケトン)樹脂(規則性PEKK樹脂)から約2.5~250マイクロメートルの厚さを有する高品質フィルムまたはシートを熔融キャストイングするための連続的な方法であって、

少なくとも1.4MPaのダイ圧力で該樹脂を高々400℃の温度で熔融押出すること、100℃と170℃の間の温度で維持された回転冷却ドラムの表面上に該熔融押出物を向けて該樹脂がその上に薄い層を形成するようにすること、該樹脂がフィルムまたはシートに固化するまで該熔融樹脂層を冷却ドラムの表面と接触させ続けること、及び冷却ドラムからフィルムまたはシートを取り外すことの引き続く段階を有して成る方法。

【効果】規則性PEKK樹脂を滑らかに本質的に二次元の高品質フィルムまたはシートに熔融キャストイングできる。

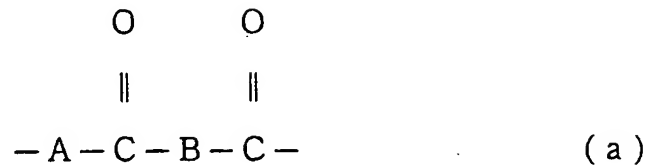


【書類名】 明細書

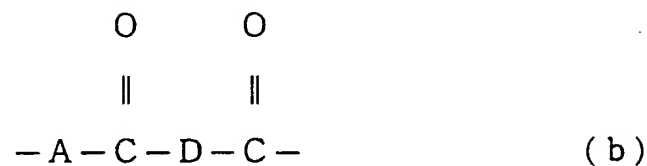
【発明の名称】 規則性ポリ（アリールエーテルケトンケトン）の連続的なフィルムを製造する方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の式



及び



[式中、

Aはp, p' の-Ph-O-Ph-基であり、そしてPhはフェニレン基を表し；

Bはp-フェニレンであり；そして

Dはm-フェニレンである；]

によって表される二つの繰返し単位 (a) 及び (b) から本質的に成り；

ここで (a) 及び (b) 単位は80：20～25：75の範囲の比で現れ；

濃硫酸中の0.5g/100ml溶液に関して測定して0.6～1.2の30℃での固有粘度を有する；

規則性ポリ（エーテルケトンケトン）樹脂から2.5～250マイクロメートルの厚さを有する高品質フィルムまたはシートを溶融キャストイングするための連続的な方法であって、

それを通してフィルムまたはシートが少なくとも1.4MPaのダイ圧力でダイを出るリップを有するダイを通して該樹脂を高々400℃の温度で溶融押出すること、100℃と170℃の間の温度で維持された回転冷却ドラムの表面上に該溶融押出物を向けて該樹脂がその上に薄い層を形成するようにすること、該樹脂がフィルムまたはシートに固化するまで該溶融樹脂層を冷却ドラムの表面と接

触させ続けること、及び冷却ドラムからフィルムまたはシートを取り外すことの引き続く段階を有して成る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

本発明は、本明細書中で以後しばしばPEKKと呼ばれる規則性(ordered)ポリ(エーテルケトンケトン)から、強くタフで高光沢で透明で均一で実質的に無定形なフィルムを製造する方法に関する。

【0002】

PEKKはよく知られていてそして、例えば、米国特許3,065,205(ボナー(Bonner))、3,441,538(マークス(Marks))、3,442,857(ソーントン(Thornton))及び3,516,966(ベール(Berr))中に述べられている。PEKKフィルム及びPEKKフィルムを製造するための溶融キャストリング方法は米国特許3,637,592(ベール)及び英国特許1,340,710(アンジェロ(Angelo))中に詳細に述べられている。

【0003】

上の技術に従って溶融キャストリングフィルムにおいて主に用いられたPEKKは、テレフタルルクロリド(T)、イソフタルルクロリド(I)及びジフェニルエーテル(DPE)のコポリマーであった。1ステッププロセスによって製造されるこのポリマーは、主鎖に沿ったT及びI基の本質的にランダムな分布によって特徴づけられた。

【0004】

もっと最近になって、米国特許4,816,556(ガイ(Gay))は、主鎖に沿ったT及びI基の規則性の(ランダムではない)分布によって特徴づけられたPEKK樹脂の2ステップ合成を述べた。これらのPEKKにおいては、T及びI基は、交互するかまたはブロック中にあるかのどちらかであり、そしてこれらの樹脂は規則性ポリエーテルケトンとして述べられている。そのプロセスの第一ステップは、TだけまたはIだけのモノマーがDPEと反応してオリゴ

マー状構造—D P E—T—D P E—または—D P E—I—D P E—が形成される低重合ステップである。第二ステップにおいては、このオリゴマー状中間体をさらにT及びIと接触させて最終生成物を生成させる。これらの規則性P E K Kは、より高い融解熱、溶融温度と結晶化の開始の温度との間のより小さい差、及び繰り返し単位がランダムな順序で現れる同じ全体での組成を有するP E K Kの溶融温度よりも高い溶融温度を有する。これらの規則性P E K Kは、それらのランダムな対応物よりも良い溶融加工特性のために製造においてより適当である。

ベール（米国特許3, 637, 592）及びアンジェロ（英国特許1, 340, 710）は両方とも、連続押出及び冷却（または、キャストイング）ドラム上へのP E K K樹脂の溶融キャストイングによってランダムなP E K Kからフィルムを製造する方法を述べている。無定形フィルムを得るためには、ベール及びアンジェロの両者ともに、キャストイングドラムを室温にまたはそれ未満に冷却することが必要であると考えている。

## 【0005】

しかしながら、ガイラの規則性P E K K樹脂の薄いフィルムを約100℃未満、殊に80℃未満に冷却されたドラム上にキャストするときには、それは曲がり（b u c k l e s）そしてドラムの上に円滑に下に置く（l a i d d o w n）ことができず、この影響は漸次一層低い温度では一層厳しい。しかし、均一なフィルムを製造するためには円滑な下置き（l a y - d o w n）が要求される。円滑な下置きが存在しないと、隆起（r i d g e s）、大きなこぶ（b u m p s）及びうねり（w a v i n e s s）がフィルムに起きる。そのその他の欠点に加えて、生成するフィルムの三次元の性格は、良好な品質のフィルムパッケージまたはロールの巻き上げを通常のフィルム巻き上げ装置においては実質的に不可能にする。

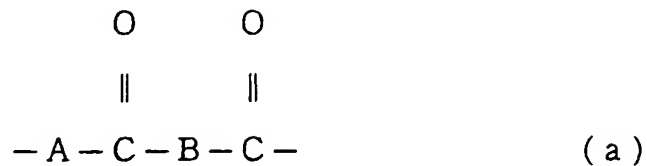
## 【0006】

それ故、規則性P E K K樹脂を滑らかで本質的に二次元の高品質フィルムまたはシートに溶融キャストイングするための方法を提供することが望ましい。

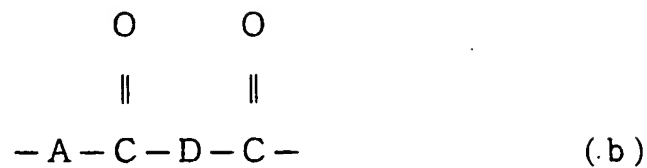
【0007】

【発明の要約】

本発明によれば、以下の式



及び



[式中、

Aはp, p' の-Ph-O-Ph-基であり、そしてPhはフェニレン基を表し；

Bはp-フェニレンであり；そして

Dはm-フェニレンである；]

によって表される二つの繰返し単位 (a) 及び (b) から本質的に成り；

ここで (a) 及び (b) 単位は80：20～25：75の範囲の比で現れ；

濃硫酸中の0.5g/100ml溶液に関して測定して約0.6～1.2の30℃での固有粘度を有する；

規則性ポリ(エーテルケトンケトン)樹脂から約2.5～250マイクロメートルの厚さを有する高品質フィルムまたはシートを溶融キャストイングするための連続的な方法であって、

少なくとも1.4MPaのダイ圧力で該樹脂を高々400℃の温度で溶融押出すること、100℃と170℃の間の温度で維持された回転冷却ドラムの表面上に該溶融押出物を向けて該樹脂がその上に薄い層を形成するようにすること、該樹脂がフィルムまたはシートに固化するまで該溶融樹脂層を冷却ドラムの表面と接触させ続けること、及び冷却ドラムからフィルムまたはシートを取り外すことの引き続く段階を有して成る方法がここに提供される。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0008】

本発明が適用できるPEKK樹脂は、上で引用した米国特許4,816,556(ガイラ)中で特許請求された樹脂と同じものである。その特許によれば、それらは、ジフェニルエーテルとテレフタルクロリド及びイソフタルクロリドとの順次の反応によって製造される。テレフタルクロリドとの反応によって得られた繰り返し単位は、上の式(a)によって表され、一方イソフタルクロリドとの反応によって得られたものは式(b)によって表される。それ故、(a)単位と(b)単位の比は、通常は、T/I比として述べられる。それらの基は同じ分子量を有しそしてそれらの置換位置によってだけ異なるので、それらのモル比及び重量比は同じである。好ましいT/I比は70:30~25:75である。

## 【0009】

冷却ドラムの表面を約100℃以上に維持することが、本発明の方法の成功にとって重要である。その温度未満では、そして殊に約80℃未満では、曲がり、隆起生成及びうねりのすべての望ましくない影響が多かれ少なかれ起きる。好ましい冷却ドラム温度は約110~160℃である。

## 【0010】

本発明の実施においては、粉末、フレーク、または好ましくはペレットの形のPEKK樹脂を慣用の単軸または二軸スクリュウのプラスチック押出機に供給し、この押出機中で樹脂を完全に熔融しそしてフィルム押出ダイに運び、そのダイから樹脂を冷却ドラム上に押出しそして次に一連のガイドによって運んで巻き上げる。

## 【0011】

固有粘度(I.V.)または希釈溶液粘度を、組成が類似しているポリマーの相対的分子量を測定するために使用することができることが当該技術において知られている。固有粘度は式：

$$I.V. = \ln [\eta_1 (\text{溶液}) / \eta_2 (\text{溶媒})]$$

[式中、粘度、 $\eta_1$ 及び $\eta_2$ は発明の要約中で上で述べたようにして測定される]

から決定される。好ましいPEKK固有粘度は、0.7～1.1、殊に0.8～1.0の範囲内である。

#### 【0012】

最も広い粘度範囲の下端では、ダイを均一に満たして安定な流れを得るのに十分なダイ圧力を発生させることが困難であろう。かくして、機械方向及び横方向の両方の厚さの制御を達成するのがしばしば困難であり、一方、かなりの端織り (weave) 及び積み重なり (build-up) 並びにダイの端からの抜け落ち (slough-off) に遭遇するであろう。最も広い粘度範囲の上端では、熔融物の機械加工が390℃を越える熔融温度をもたらし、このような温度ではいくらかの劣化が起きる可能性がある。

#### 【0013】

この樹脂は、フィルムキャストに先立って、好ましくは押出の間の真空下での引出し (extraction) によって完全に脱蔵しなければならない。これは好ましくは別のペレット化ステップにおいて達成されるが、またもしフィルム押出機が熔融した樹脂から揮発性汚染物を除去するための真空引出しポートを備えているならばフィルム押出機中で達成することもできる。次に脱蔵された樹脂は低い水分環境中に維持するか、またはフィルム加工の前に完全に乾燥しなければならない。120℃での16時間の乾燥は、水分をフィルム製造のために受け入れられるレベル、例えば300ppmまたはそれ未満に減少させるのに有効であることが証明された。

#### 【0014】

ある状況においては、押出をいわゆる“飢餓供給”条件下で始め、そして次に“洪水 (flood) 供給”の条件に達するまで供給速度を増加させることが望ましい。“洪水供給”は、与えられた押出機スクリュウデザイン及びスピードと調和した最高度のスループットを表す。供給ゾーンにおけるスクリュウ飛び (flight) 深さの圧縮比対圧縮/計量ゾーンにおけるその比が約3.5未満であるときに、優れた供給が得られることもまた見いだされた。

#### 【0015】

さらにまた、供給スロート (throat) 中の温度は、供給物の凝集 (cl



umping)を回避するために約200℃を越えてはならない。

#### 【0016】

図面は、単軸スクリー押出機が使用されている、本発明の実施のための典型的な適当な配列を図式的に示す。図面において、Aは供給ホッパーであり；Bは供給ゾーンであり；Cは圧縮／計量ゾーンであり；Dはアダプターであり；Eはダイであり；Iはダイリップであり；Fは冷却ドラムであり；Gはガイドであり；そしてHは巻き上げ装置である。

#### 【0017】

ダイ中への溶融物の入口の点にまたはその近くに置かれたプローブによって測定されるダイ圧力は、ポリマーがダイを均一に満たすようにせしめるのに適切に高いレベルで維持されなければならない。好ましいダイ圧力は、少なくとも約2.8MPa、殊に少なくとも約4.2MPaである。ダイ圧力は、ダイリップ開口とは逆に、押出機スクリースピードとは正に（洪水供給条件下で）、そして樹脂溶融粘度とは正に変化する。通常のダイリップ開口は約100～500マイクロメートルである。

#### 【0018】

押出機バレル及びダイの温度は、ポリマー劣化を引き起こすことなく均一に流れる溶融物を得ることと調和したやり方で設定されねばならない。溶融温度は、好ましくは、390℃未満、殊に380℃未満に保持されねばならない。

#### 【0019】

70：30のT／I比を有する規則性PEKK樹脂に関しては、押出機温度は、好ましくは340～370℃、殊に350～360℃の範囲であり；60：40のT／I比を有する規則性PEKK樹脂に関しては、押出機温度は、好ましくは310～370℃、そして殊に330～360℃である。本発明の実施のために適当な範囲の下端近くの固有粘度を有する樹脂に関して作業するときには、溶融粘度そしてそれによってダイ圧力を最大にするために適切な温度範囲の下端近くの温度で操作することが特に好ましい。

#### 【0020】

本発明の方法によって製造された規則性PEKK樹脂のフィルムは、好ましく

は約10～125マイクロメートルの厚さを有する。

#### 【0021】

それらのフィルムは、約250マイクロメートルの離れ間隔で予備設定されたダイリップから溶融物を引取ること (drawing down) によって容易に得られる。引張性質によって示されるように、この溶融物引取りからは配向はほとんど生じないように見える。

#### 【0022】

受け入れられる固有粘度の範囲の下端の樹脂に関しては、2.5～125マイクロメートルの厚さのフィルムが望まれるときには、満足なダイ圧力を達成するためにダイリップ開口を250マイクロメートル未満に、例えば、200マイクロメートルに調節することが好ましい。

#### 【0023】

フィルムダイから出るフィルムは、通常、できる限り早く冷却ドラムと接触させる。ダイのリップと冷却ドラムの間の距離は好ましくは2.5cmまたはそれ未満、そして一般には、安全であれば近ければ近いほどそれだけ良い。

#### 【0024】

キャストフィルムは、任意の適当な技術によって冷却ドラムとの接触を維持することができる。例えば、キャストフィルムの全幅にわたる静電ピンニング (pinning) は良好な下置きを与えるが、フィルムの表面上の細かな点の行列を生成させるかもしれない。このような細かな点の行列は、それがフィルムの滑りを増加させ、かくしてフィルムの取り扱いを容易にするので、しばしば有用であると考えられる。それは、静電ピンナー (pinner) と残留重合溶媒 (通常は、o-ジクロロベンゼン) との間の未知の起源の相互作用によって引き起こされると信じられる。空気ピンナーの使用は効果がより少ないことが見いだされた。キャストイングはまた、通常は二つの十分に磨かれたクロムロールまたは一つのクロム及び一つのゴムロールから成るニップ中に実施されてもよく、どちらの場合にもこれらのロールは、フィルムの所望の厚さだけ離れさせられている。

#### 【0025】

これらのフィルムは、パッケージングのような広い範囲の用途で、特にいわゆ

るマイクロ波サセプタ (s u s c e p t o r s) の部品として、フィルムが繊維状材料の層に溶融接合される連続的な繊維複合物の製造における好ましいフィルム基体として、他の樹脂の耐溶媒性または熱的性質を高める積層品の成分層として、軟質印刷回路基板における基体または接着剤として、そしてコンデンサー誘電体として有用である。

#### 【0026】

これらの規則性PEKKの無定形フィルムは、性質において、ベールによってそしてアンジェロによって述べられたランダムなPEKKの無定形フィルムと全く同等またはそれよりも優れているが、驚くべきことに、ベールのまたはアンジェロの技術を実施することによって製造することはできない。しかしながら、上で議論したように、規則性PEKK樹脂はランダムなPEKK樹脂よりも優れた加工利点を有する。規則性PEKKも、ランダムなPEKKと同様に、フィルムダイリップからの押出の点では300℃より高い溶融温度で処理しなければならない。典型的な工業的フィルム冷却装置 (c o n f i g u r a t i o n) においては、高温溶融物は、それが押出された時間から1秒未満以内に冷却ドラムと接触させられ、ドラムにかなりの量の熱を賦与する。本発明の範囲内の冷却ドラム温度を達成するためには、溶融したポリマーからの熱の移動を補うために循環する熱いオイルバスを用いることが实际的である。これは、冷却ドラムの冷却を要求した、ランダムなPEKK樹脂に関する先行技術の実際とは反対である。先行技術の方法がドラム温度を所望の低いレベルに持っていくために冷却を要求した程度まで、本発明の方法はそれだけ厄介ではなくそして一層エネルギー効率的である。

#### 【0027】

少なくとも約625マイクロメートルの厚さを有するPEKK樹脂の厚いシートを製造する技術においては、異なるT/I比を有する樹脂の間に非常に有意の加工性の差異が存在することが知られている。このような樹脂の加工性における特に大きな差異は、60:40及び70:30のT/I比を有する樹脂の間に認められ、前者の方がずっと広い範囲の条件にわたって溶融加工性でありそして、それ故、この技術において非常に好ましい。

## 【0028】

それ故、本発明に従って得られる優れた結果がPEKK樹脂のT/I比に顕著には依存せず、そして殊にそれぞれ70:30及び60:40のT/I比を有する樹脂に関してそうであることは驚くべきことである。70:30及び60:40のT/I比を有する規則性PEKK樹脂の両方のタイプが、それ未満では良好な品質のフィルムを製造することができない同じ臨界的な最低冷却ドラム温度を有することは特に驚くべきことである。このような最低冷却ドラム温度は、薄いフィルム及びシートに関して意外にも見い出されるが、厚いPEKK樹脂シートに関しては見い出されない。

## 【0029】

この結果は大きな実地的な利用性を有する。何故ならば、それは、各々が最も良く適している用途のために、広い範囲のPEKK樹脂組成を等しく利用可能にするからである。例えば、70:30 T/IのPEKK樹脂フィルムは、例えば、より強い強さ及び剛性(stiffness)を達成するために、より高い温度耐性または後キャストイングアニーリングを要求する用途、例えばある種の繊維強化された複合品のために好ましい。他方、60:40 T/IのPEKK樹脂フィルムは、そのより低い溶融温度が有利である用途のために、例えばある種のその他の繊維強化された複合構造体において、またはより強い強さ(toughness)が要求される場合に、好ましい。

## 【0030】

本発明の実施のための好ましい冷却ドラム温度範囲は、受け入れられる固有粘度の範囲にわたって規則性PEKKの固有粘度に対して独立であることが注目される。しかしながら、本方法が操作できるようになる最低ドラム温度は、固有粘度が増加するにつれていくらか増加するであろう。

## 【0031】

冷却ドラム温度は、好ましくは110~160℃、殊に120~150℃の範囲内に入るであろう。

## 【0032】

以下に、本発明を、そのある好ましい実施態様の代表的な実施例によって説明

するが、すべての部、割合及びパーセントは、特記しない限り、重量による。

### 【0033】

すべてのPEKK樹脂は、ゲイらの特許の教示に従って製造された。それらの性質は、以下のASTMの方法に従って測定された：

引張強さ、引張弾性率、引張伸び：ASTM D-882

引裂強さ（エルメンドルフ（Elmendorf））：ASTM D-1922

衝撃強さ（スペンサー（Spencer））：ASTM D-3420

折り曲げ耐性（Fold Endurance）（MIT）：ASTM D-2176

衝撃強さ（空気（Pneumatic）ボール衝撃）：ASTM D-3099

元来SIに従わないで測定されたまたは得られたすべての単位は、SI単位に変換した。MD/TDの略号は、機械方向／横方向を意味する。

### 【0034】

実施例1～9においては、エクストルージョン ダイズ（Extrusion Dies）社によって製造された25cmの垂直コートハンガーダイを備えたベルネル アンド プライデレル（Werner & Pfleiderer）28mm二軸スクリーユ押出機を使用してフィルムを製造した。ダイリップ開口は250マイクロメートルに予備設定された。しかしながら、このダイリップ開口は、均一な厚さのフィルムを製造するためにダイ中の小さな流れの差を補償する横のリップ開口プロフィールを創り出すために運転の間に通常は調節されることが注目される。841-177-99-841マイクロメートルスクリーンまたは、代わりに、841-177-149-841マイクロメートルスクリーンから成るスクリーンパックを、注記した場合を除いて、押出機とダイの間に置いた。磨かれたクロムメッキされた冷却ドラムを用いた。このドラムは、必要に応じて、熱交換器を通して外部ポンプによってポンプ輸送される連続的に循環するオイルによって加熱または冷却された。線速度は7.5～9.8m/minの範囲内であった。均一なフィルム／ドラムの接触を維持するために静電ピンナーを用いた。

【0035】

【実施例】

【0036】

【実施例1】

PEKKのT/I比は70:30でありそしてその固有粘度は0.77であった。スクリーンパックは用いなかった。仕上げされたフィルムの厚さは約3.8マイクロメートルであった；ドラム温度は122℃、溶融温度は362℃、そしてダイ圧力は1.4MPaであった。

【0037】

【実施例2】

実施例2においてはそして比較例1においては、PEKK樹脂のT/I比は70:30であった；固有粘度は0.78であった。

【0038】

ドラム温度は163℃、溶融温度は355℃、ダイ圧力は2.8MPa、そしてフィルム厚さは32マイクロメートルであった。フィルムはドラムの上で平らであり、高い光沢、及び外観における良好な均一性を示した。広角X線回折法を使用したキャストフィルムの検査によって結晶化度は見い出されなかった。キャストとしてのフィルムの性質は表1中に示される。

【0039】

表1

厚さ (マイクロメートル)	32
引張強さMD/TD (MPa)	89.6 / 84.8
引張弾性率MD/TD (MPa)	2530 / 2592
伸びMD/TD (%)	170 / 150
エルメンドルフ引裂 (g/mm)	1457 / 2362
スペンサー衝撃 (J)	0.19
MIT折り曲げ (サイクル数)	4250
空気ボール衝撃 (J)	0.18

## 【0040】

## 【比較例1】

ドラム温度は、この装置において到達できる最低温度の60℃であった；循環するオイルは35℃であった。溶融温度は約358℃であった；ダイ圧力は3MPaであった；フィルム厚さは33マイクロメートルであった。このフィルムはこぶ及び波紋(ripples)を生成させ、そしてもはやドラム表面と完全には接触していなかった。広角X線回折を使用したキャストとしてのフィルムの検査によって結晶化度は見いだされなかった。キャストフィルムの性質は表2中に示される。

## 【0041】

表2

I. V.	0.78
厚さ(マイクロメートル)	32.3
引張強さMD/TD(MPa)	97.2/84.1
引張弾性率MD/TD(MPa)	2482/2564
伸びMD/TD(%)	172/130
エルメンドルフ引裂(g/mm)	2087/1693
スペンサー衝撃(J)	0.44
MIT折り曲げ	4220
空気ボール衝撃(J)	0.19

## 【0042】

## 【比較例2】

比較例2においてはそして実施例3においては、PEKK樹脂のT/I比は70:30でありそして固有粘度は0.93であった。

## 【0043】

ドラムの表面温度は63℃であった；循環するオイルの温度は30℃であった。溶融温度は約361℃であった；ダイ圧力は5.5MPaであった；フィルム厚さは約35マイクロメートルであった。生成したフィルムは多数の波紋を示し、そして冷却ドラム上に平らに下に置かれていなかった。波紋の程度は比較例1

におけるよりも顕著に一層ひどかった。

【0044】

【実施例3】

これは、本発明の好ましい実施態様である。

【0045】

ドラム温度は122℃、溶融温度は360℃、ダイ圧力は5.4MPa、そしてフィルム厚さは34マイクロメートルであった。フィルムは、明らかな波紋及びしわ(wrinkles)がなく下に置かれた。それは、光沢があり透明で強くタフでそして均一であった。広角X線回折によって結晶化度は見い出されなかった。このフィルムの性質は表3中に示される。

【0046】

表3

I. V.	0.93
厚さ(マイクロメートル)	32
引張強さMD/TD(MPa)	149.6/131.7
引張弾性率MD/TD(MPa)	3399/3427
伸びMD/TD(%)	192/165
エルメンドルフ引裂(g/mm)	2047/2008
スペンサー衝撃(J)	0.81
MIT折り曲げ	15550
空気ボール衝撃(J)	0.25

【0047】

【比較例3】

比較例3においてはそして実施例4においては、PEKK樹脂のT/I比は60:40でありそしてその固有粘度は0.68であった。

【0048】

溶融温度は343℃であった；ダイ圧力は1.6MPaであった；フィルム厚さは25～40マイクロメートルであった。押出は室温での冷却ドラムによって開始した。その時点ではフィルムはひどくうねっていた。ドラムが暖まるにつれ



て、このうねりは減少した。約100～110℃で、このうねりは大幅に消えた。

## 【0049】

## 【実施例4】

ドラム温度は125℃、溶融温度は330℃、ダイ圧力は1.8MPa、そしてフィルム厚さは33マイクロメートルであった。フィルムは、波紋がなく下に置かれた。広角X線回折によって結晶化度は見い出されなかった。キャストフィルムの性質は表4中に示される。

## 【0050】

表4

I. V.	0.68
厚さ (マイクロメートル)	33
引張強さMD/TD (MPa)	85.5/75.1
引張弾性率MD/TD (MPa)	2413/2461
伸びMD/TD (%)	175/14
エルメンドルフ引裂 (g/mm)	1220/1220
スペンサー衝撃 (J)	0.15
MIT折り曲げ (サイクル数)	1350
空気ボール衝撃 (J)	0.11

## 【0051】

## 【比較例4】

比較例4においてはそして実施例5においては、T/I比は60:40でありそして固有粘度は0.92であった。

## 【0052】

溶融温度は359℃であった；ダイ圧力は6.3MPaであった；フィルム厚さは測定しなかったがそれは250マイクロメートルより厚くはなかった。オイル温度制御器は140℃に設定し、そしてドラム温度は125℃で平準化した。フィルムは滑らかで、波紋がなく下に置かれた。オイル温度制御器を115℃のセットポイントに減少させると、冷却ドラムは103℃で平準化した；小さな波

紋がフィルム中に現れ始めた。オイル温度制御をさらに90℃に低下させた。ドラムが冷えるにつれてフィルムは波紋及びうねりによってひどく乱されるようになった。温度を上げて、ドラムを115℃で平準化させた；すべてではないがほとんどの波紋の兆候が消えた。ドラム温度をさらに130℃に上げた時に、波紋は実質的になくなった。

## 【0053】

## 【実施例5】

ドラム温度は125℃、熔融温度は361℃、ダイ圧力は6.0MPa、そしてフィルム厚さは35マイクロメートルであった。フィルムは、円滑にそして均一に下に置かれた。いくらかの曇り(haziness)が認められた。しかしながら、広角X線回折を使用してのキャストフィルムの検査によって結晶化度は見い出されなかった。キャストフィルムの性質は表5中に与えられる。

## 【0054】

表5

I. V.	0.93
厚さ(マイクロメートル)	36
引張強さMD/TD(MPa)	93/85
引張弾性率MD/TD(MPa)	2372/2358
伸びMD/TD(%)	176/163
エルメンドルフ引裂(g/mm)	2835/2441
スペンサー衝撃(J)	0.47
MIT折り曲げ(サイクル数)	5265
空気ボール衝撃(J)	0.26

## 【0055】

## 【実施例6】

70:30のT/I比及び0.78のI.V.のPEKKをデービススタンダード(Davis Standard)によって製造された5.1cmの単軸スクリュウ押出機に供給し、そして91.4cm幅の水平コートハンガーダイを通して供給した。冷却ドラムは124℃、ダイ圧力は2.0MPa、そしてフィ

ルム厚さは9マイクロメートルであった。フィルム品質は、ドラム上の波紋の兆候もなく優れていた。

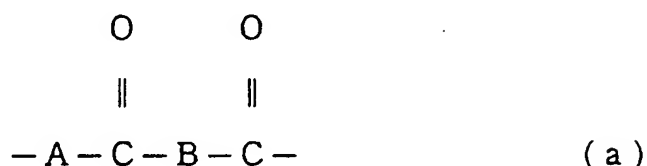
## 【0056】

## 【発明の主なる特徴及び態様】

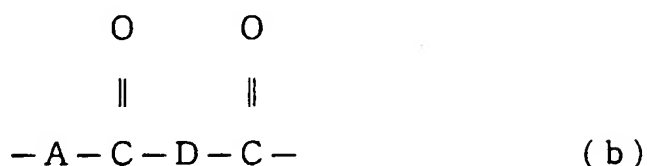
本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

## 【0057】

## 1. 以下の式



及び



[式中、

Aはp, p' の-Ph-O-Ph-基であり、そしてPhはフェニレン基を表し；

Bはp-フェニレンであり；そして

Dはm-フェニレンである；]

によって表される二つの繰返し単位 (a) 及び (b) から本質的に成り；

ここで (a) 及び (b) 単位は80：20～25：75の範囲の比で現れ；

濃硫酸中の0.5g/100ml溶液に関して測定して0.6～1.2の30℃での固有粘度を有する；

規則性ポリ(エーテルケトンケトン)樹脂から2.5～250マイクロメートルの厚さを有する高品質フィルムまたはシートを溶融キャストイングするための連続的な方法であって、

それを通してフィルムまたはシートが少なくとも1.4MPaのダイ圧力でダイを出るリップを有するダイを通して該樹脂を高々400℃の温度で溶融押出すること、100℃と170℃の間の温度で維持された回転冷却ドラムの表面上に

該溶融押出物を向けて該樹脂がその上に薄い層を形成するようにすること、該樹脂がフィルムまたはシートに固化するまで該溶融樹脂層を冷却ドラムの表面と接触させ続けること、及び冷却ドラムからフィルムまたはシートを取り外すことの引き続く段階を有して成る方法。

## 【0058】

2. ダイリップ開口が100～500マイクロメートルである、上記1に記載の方法。

## 【0059】

3. ダイのリップ開口が250マイクロメートルまたはそれ未満であり、そしてそれによって製造されるフィルムまたはシートの厚さが125マイクロメートルまたはそれ未満である、上記2に記載の方法。

## 【0060】

4. 樹脂が0.7～1.1、好ましくは0.8～1の固有粘度を有する、上記1に記載の方法。

## 【0061】

5. 押出機中の溶融物の温度が高々390℃、好ましくは高々380℃である、上記1に記載の方法。

## 【0062】

6. ポリ(エーテルケトンケトン)樹脂がジフェニルエーテル基、テレフタリル基及びイソフタリル基を有し、そしてテレフタリルとイソフタリル異性体の比が70:30である、上記5に記載の方法。

## 【0063】

7. 押出機中の溶融物の温度が約340～370℃、好ましくは350～360℃である、上記6に記載の方法。

## 【0064】

8. ポリ(エーテルケトンケトン)樹脂がジフェニルエーテル基、テレフタリル基及びイソフタリル基を有し、そしてテレフタリルとイソフタリル異性体の比が約60:40である、上記5に記載の方法。

【0065】

9. 押出機中の溶融物の温度が310～370℃、殊に330～360℃である、上記8に記載の方法。

【0066】

10. 押出機ダイ圧力が少なくとも2.8MPa、殊に少なくとも4.2MPaである、上記1に記載の方法。

【0067】

11. 冷却ドラム温度が約110～160℃である、上記1に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明の方法において使用することができる、押出機、冷却ドラム及び取り上げリールの配列の図式的表現である。

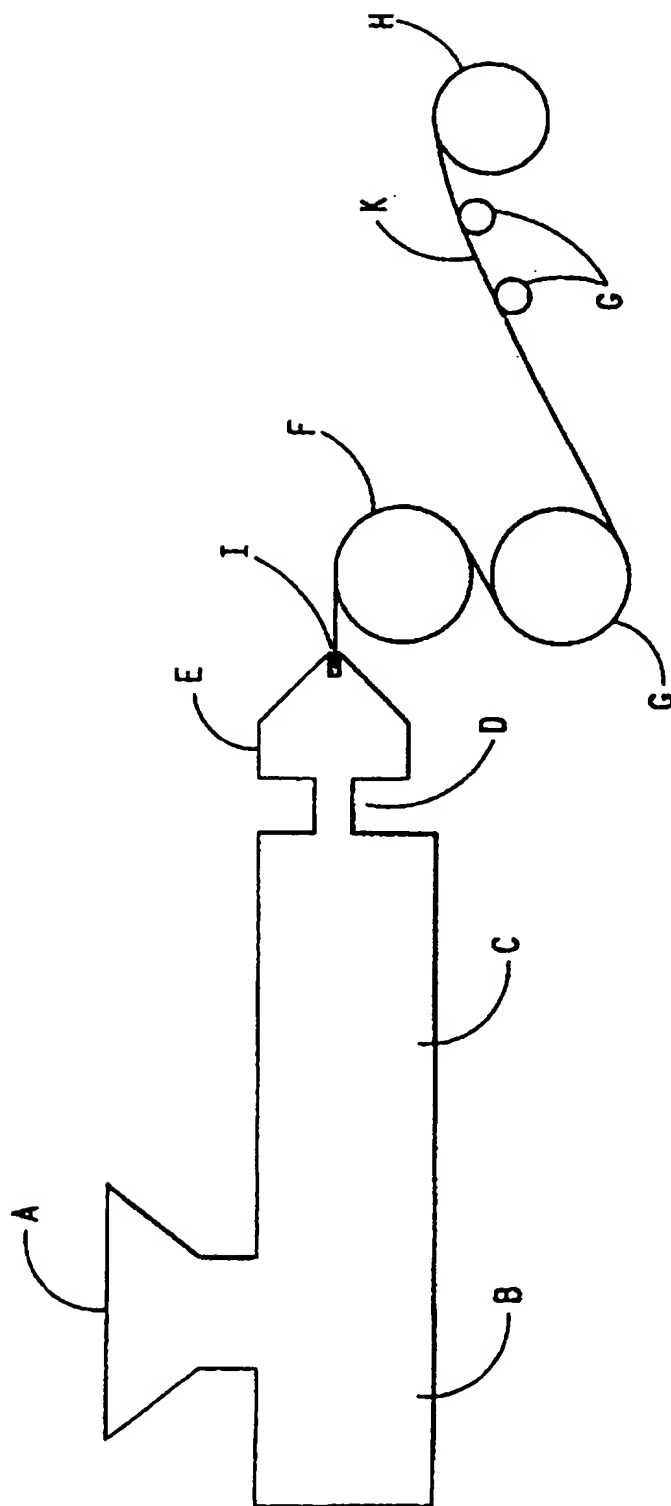
【符号の説明】

- A 供給ホッパー
- B 供給ゾーン
- C 圧縮／計量ゾーン
- D アダプター
- E ダイ
- I ダイリップ
- F 冷却ドラム
- G ガイド
- H 巻き上げ装置

【書類名】

図面

【図1】



第1頁の続き

	識別記号	庁内整理番号
⑤Int.Cl. <sup>5</sup>		
// B 29 K 71:00		4F
B 29 L 7:00		4F
C 08 L 71:00		8016-4J

⑦発明者	ジョージ・ジョセフ・ オスタブチエンコ	アメリカ合衆国デラウェア州19803ウィルミントン・サド ラーレイン202
------	------------------------	--